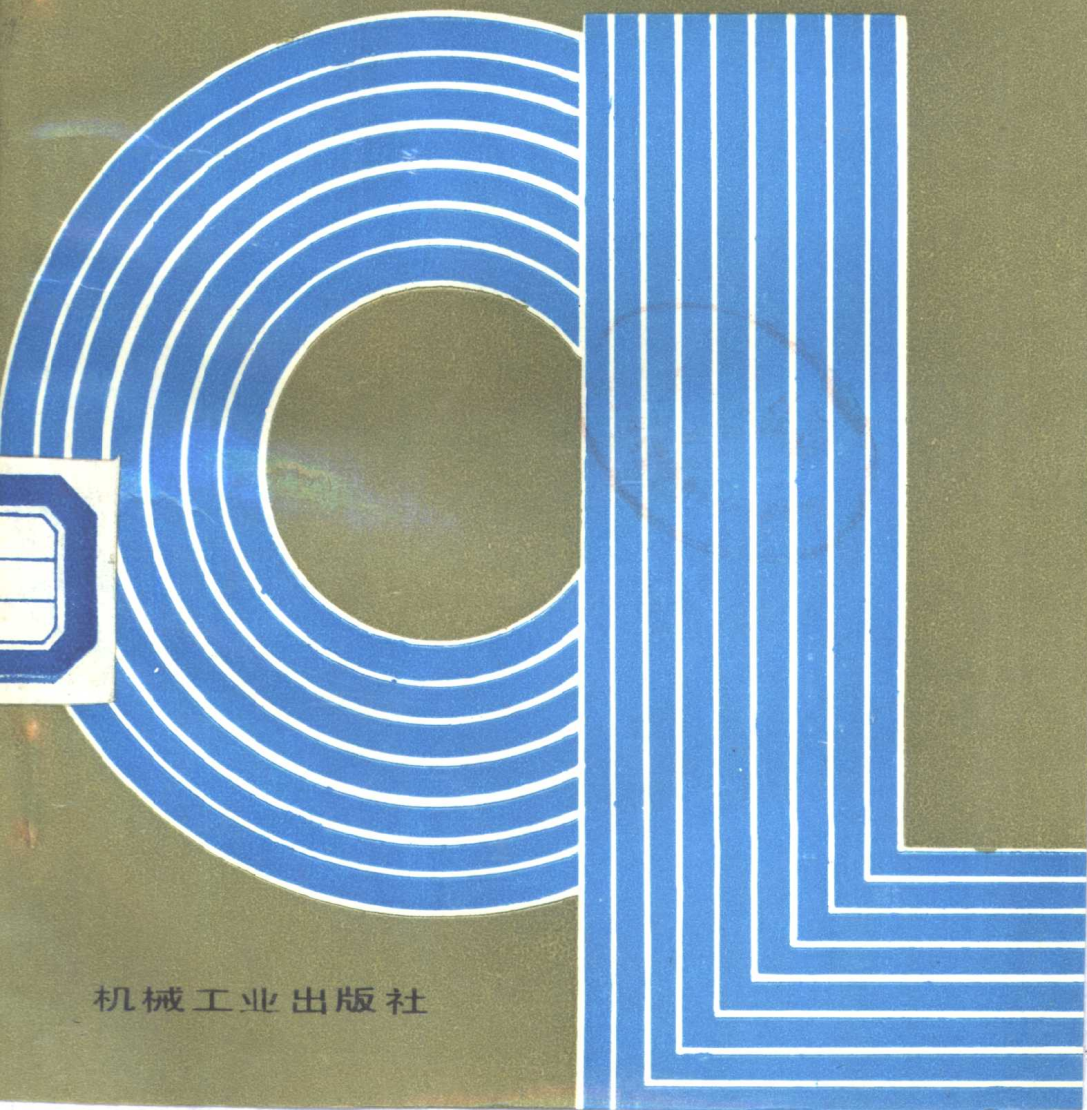


纤维增强复合材料

顾里之 编著



机械工业出版社

纤维增强复合材料

顾恩之 编著



机械工业出版社

纤维增强复合材料是40年代开始发展起来的。60年代以后陆续出现了硼纤维、碳纤维、石墨纤维、碳化硅纤维、氧化铝纤维及芳纶纤维等一系列高性能纤维增强复合材料，迄今已广泛应用于机械、石油化工、建筑、造船、汽车、宇航、航空、原子能等各个工业部门。其中碳纤维、石墨纤维、芳纶纤维及其混合纤维增强塑料近年来发展更快，正从军用逐渐推广到民用。这类新型复合材料具有质轻、比强度比模量高、化学稳定性良好、耐磨、减摩、耐热、耐辐射、耐烧蚀、自润滑等特点。

本书扼要、系统地介绍纤维增强复合材料的性能特点、增强材料、基体材料、配方、成型工艺、测试方法及其在机械工业、石油化工等方面的应用，可供工矿企业、大专院校、研究单位进行材料、设计工作的有关科技人员参阅。

纤维增强复合材料

顾里之 编著

责任编辑：张绪江 责任校对：贾立萍

封面设计：刘代 版式设计：张伟行

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南里一号）

（北京市书刊出版业营业许可证出字第117号）

人民交通出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

开本850×1168¹/₃₂·印张6⁷/₈·字数180千字

1988年5月北京第一版·1988年5月北京第一次印刷

印数 0.001—3.550·定价：2.40元

ISBN 7-111-00057-9/TH·12

目 录

第一章	复合材料的性能特点	1
第二章	增强材料	3
第一节	玻璃纤维及其织物	3
第二节	碳纤维	12
第三节	芳香族聚酰胺纤维	25
第四节	碳化硅纤维	30
第五节	石棉纤维	32
第六节	其他纤维	34
第三章	表面处理、偶联剂、固化剂及助剂	41
第一节	偶联剂及其作用机理	41
第二节	碳纤维的表面处理方法	43
第三节	固化剂及其他助剂	54
第四章	纤维增强热固性树脂	72
第一节	不饱和聚酯树脂	72
第二节	环氧树脂	83
第三节	酚醛树脂	104
第四节	其他类型的热固性树脂	109
第五章	纤维增强热塑性塑料	121
第一节	聚酰胺(尼龙)	123
第二节	聚丙烯	126
第三节	聚乙烯	130
第四节	聚对苯二甲酸乙二醇酯	131
第五节	聚对苯二甲酸丁二醇酯	132
第六节	聚碳酸酯、聚砜及其他热塑性塑料	133
第六章	成型工艺	139
第一节	手糊成型法	139
第二节	模压成型法	140

第三节	注射成型法	144
第四节	纤维缠绕成型法	149
第五节	其他成型工艺	153
第七章	测试方法	160
第一节	物理性能的测试方法	160
第二节	耐腐蚀性能的测试方法	165
第三节	仪器分析	167
第四节	挥发份、可溶性树脂、含胶量和固化度的测定	173
第八章	应用	176
第一节	在机械工业中的应用	176
第二节	在汽车工业中的应用	186
第三节	在化学工业中的应用	191
第四节	在电机、电器等方面的应用	196
第五节	在航空、宇航、原子能方面的应用	202
第六节	在其他工业中的应用	206
参考文献	211

第一章 复合材料的性能特点

复合材料是由二种或二种以上性质不同的材料，通过各种工艺手段组合而成。它的各个组成材料，在性能上起协同作用，得到单一材料无法比拟的、优越的综合性能，成为一类新型的工程材料。迄今，已广泛应用于宇航、火箭、导弹、航空、原子能、机械、石油化工、纺织、建材、造船等各工业部门；其中高级复合材料早已由军用推广到民用的运动用具、如雪橇、游艇、赛车等。近年来则愈来愈多地用于汽车、纺织、石油化工等机械零部件。

(一)比强度与比模量高

比强度、比模量是指材料的强度或模量与密度之比。比强度愈高，同一零件的自重愈小；比模量愈高，零件的刚性愈大。环氧树脂与高强度的碳纤维复合，比强度可达 913 kNm/kg ，比模量为 85 MNm/kg ，与高模量的碳纤维复合，比模量可达 116 MNm/kg ，比强度为 613 kNm/kg ，远远超过一般钢材和铝合金（钢的比强度为 126 kNm/kg ，比模量为 27 MNm/kg ）。

(二)化学稳定性优良

钢材一般不耐酸，尤其是含有氯离子的酸，即使含钼不锈钢在这种介质中，也会很快被腐蚀。但纤维增强塑料如玻纤增强酚醛树脂，在含氯离子的酸性介质中能长期使用。用玻纤增强塑料，可制造耐强酸、盐、酯和某些溶剂的化工管道、泵、阀、容器、风机、搅拌器等设备。如用耐碱玻纤或碳纤维与塑料复合，还能在强碱介质中使用。耐碱玻纤可用来取代钢筋与水泥复合。

(三)减摩、耐磨、自润滑性好

在热塑性塑料中掺入少量短切碳纤维可大大提高它的耐磨性，其增加倍数为聚氯乙烯本身的3.8倍，聚四氟乙烯本身的3

倍，聚丙烯本身的2.5倍，聚酰胺本身的1.2倍，聚酯本身的2倍。碳纤维增强塑料还可降低塑料的摩擦系数，提高它的 pv 值[⊖]； pv 值随碳纤维的增加而有不同程度地提高。以钢作对磨件时，碳纤维增强的磨损比玻纤增强的约小10倍。碳纤维增强塑料具有良好的自润滑性能，因此可用于制造无油润滑活塞环、轴承和齿轮。

如用石棉之类的材料与塑料复合，则与上述情况相反，可得到摩擦系数大、制动效果好的摩擦材料。

(四)耐热性高

碳化硅(SiC)纤维、氧化铝纤维($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$)与陶瓷复合，在空气中能耐1200~1400℃高温，要比所有超高温合金的耐热性高出100℃以上。用于柴油发动机、可取消原来的散热器、水泵等冷却系统，减轻重量约100kg。用于汽车发动机，使用温度可高达1370℃。

(五)高韧性和高抗冲击性、导电和导热性

金属基复合材料具有高韧性和高抗冲击性能，在受到冲击时能通过塑性变形吸收能量。它的导电和导热性能，可以使局部的高温热源和集中电荷很快扩散消失，有利于解决热气流冲击和雷击问题。

(六)其他特殊性能

玻纤增强塑料是一种优良的电气绝缘材料，用于制造仪表、电机与电器中的绝缘零部件，不但可提高电气设备的可靠性，而且能延长使用寿命，在高频作用下仍能保持良好的介电性能。这种材料还不受电磁作用，不反射无线电波，微波透过性良好，因此飞机、导弹和地面雷达罩都采用它来制造。

其他还具有耐烧蚀性、耐辐照性、耐蠕变性以及特殊的光、电、磁等性能。

⊖ p 为滑动轴承投影面的压强 (MPa)， v 为滑动线速度 (m/s)，各种塑料及其复合材料均有一个允许最高承载能力的 p 值；与允许最高滑动线速度的 v 值。

第二章 增强材料

第一节 玻璃纤维及其织物

将熔化的玻璃以极快的速度抽拉成细微的丝，即成为玻璃纤维。由于它质地柔软，可以纺织成玻璃布、玻璃带等织物。玻璃纤维及其织物除用作复合材料的增强剂外，还可用作电气绝缘材料，隔热、吸音材料、防水及化工过滤材料。玻纤增强复合材料的机械强度、物理性能、电性能及化学稳定性等，与玻纤的成分、直径细度、织物的编织结构以及表面处理等均有直接关系。

一、玻璃纤维的特性、品种规格、成分和单丝直径的合理选用

玻璃纤维是非结晶型无机纤维、不燃烧、伸长率和线膨胀系数小。一般除氢氟酸和热浓强碱外，能耐许多介质的腐蚀。耐高温，E-玻纤的软化点为 846°C ，C-玻纤为 688°C ，S-玻纤为 970°C ，适宜于较高温度下使用，特种耐碱纤维可用于增强水泥。缺点是不耐磨、易折断、易受机械损伤，长时期放置强度稍有下降。

(一) 玻璃纤维的分类

按玻璃纤维的成分可分为：

1. 有碱纤维

含碱量在10%以上的纤维。含碱量指成分中含钾、钠氧化物，即 Na_2O 与 K_2O 的重量。有碱纤维的代号为A玻纤，耐酸性优良，耐水性和电性能差，易吸潮，强度比无碱纤维低，相对密度约为2.5。原料丰富，成本低。用于隔热、保温件，增强毡及耐酸用的玻纤增强塑料。

2. 中碱纤维

含碱量在2~6%的纤维。耐酸性好，电绝缘性差，强度和模量低，但原料丰富、成本低。用于耐酸及电性能要求较低的复

合材料。

3. 无碱纤维

含碱量在 1 % 以下的纤维，代号为 E 玻纤。电绝缘性优良，拉伸强度较高，耐酸性不及有碱及中碱纤维。用作电绝缘件，机械零部件。

4. 耐化学药品纤维

代号为 C 玻纤，是为了获得比 E 玻纤具有更好的耐酸性而发展起来的，已广泛用作耐腐蚀件和蓄电池套管等。

5. 高强度纤维

代号为 S 玻纤。机械性能与 E 玻纤相比，拉伸强度高约 33 %，弹性模量高约 20 %，高温下仍保持良好的强度和疲劳性能。适用于高强度件，火箭发动机壳体等。

6. 低介电纤维

介电常数低、透波性好，相对密度小约 2.14，机械性能远较 E 玻纤与 S 玻纤低。适用于电绝缘件、雷达天线罩。

7. 高模量纤维

现已研制出好几种高模量玻纤，其中主要的一种是含氧化铍的 M 玻纤。比重较高为 2.89，因此比强度相应减低，且由于生产工艺的限制，应用尚少。

8. 高硅氧纤维

含 SiO_2 95 % 以上的纤维，耐热达 1100 °C，伸长率小，约 1 %。用于高温、防火设备。

9. 空心纤维

质轻、刚性好，介电常数低。适用于航空及海底设备。

10. 粗纤维

代号 G ~ R 玻纤，大多是无纺制品，用作塑料、橡胶和水泥的增强材料，R 玻纤适用于缠绕法制造管道。

(二) 原丝的品种规格

根据拉丝漏板的孔数和单丝直径，原丝的品种规格有几十种。拉丝漏板的孔数有：50、100、200、400、600、800、1200、

1600、2000、4000等多种，单丝直径通常有11种，见表1。原丝的品种规格见表2。

玻纤的化学成分和性能见表3〔1〕。

表1 代号与单丝直径

代 号	单丝直径 (μm)	代 号	单丝直径 (μm)
B	3.8	H	10.9
C	4.6	K	13.0
D	5.3	M	15.2
DE	6.4	P	19.1
E	7.4	R	21.6
G	9.2		

(三)单丝直径的合理选用

国际上对玻璃钢用的纤维直径进行了大量的基础研究和应用实验，证明纤维直径的加粗对玻璃钢强度的影响并不显著，见表4〔2〕。

因此现在国外玻璃钢用的玻纤单丝直径已从 $9\sim 10\mu\text{m}$ 逐渐增加到 $13\sim 14$ 、 $15\sim 17$ 、 $19\sim 20\mu\text{m}$ 。单丝直径加粗后，提高了玻纤产量，减少了合股工序，有利于树脂的浸透。但玻纤的脆性与它的直径四次方成正比，直径降到 $3.8\mu\text{m}$ 后，比G玻纤（直径 $9.1\mu\text{m}$ ）要软36倍，比的确凉还软14倍。所以单丝直径愈细，其柔软性、耐折性、耐磨性也愈好。从经济及生产工艺角度考虑，直径愈细，拉丝难度愈大，产量和劳动生产率愈低，成本也愈高。因此用制各种零部件时，必须根据使用要求选用最合理的单丝直径。一般超细纤维，代号B、C，直径 $3.8\sim 4.6\mu\text{m}$ ，作特殊用途，如防火衣、宇宙服、帐篷、飞船内的纺织制品、地毯等。中细纤维，代号D、DE、E，主要用作电绝缘材料、过滤布、层压用布。粗纤维，代号G~R，大多用作无纺制品，无捻粗纱，短切薄毡及片状模塑料（SMC）等预成型料。

二、玻璃纤维的制造工艺

玻璃纤维的制造方法不下十多种，按生产玻璃纤维的长度而

表2 原丝的品种规格

代 号	漏板 孔数											
	50	100	200	400	600	800	1200	1600	2000	2400	4000	
B			900 (180)	450 (90)			150 (30)			75 (15)		
C						150 (30)		75 (15)				
D	1800 (360)	900 (180)	450 (90)	225 (45)					45 (9)			
DE			300 (60)	150 (30)		75 (15)		37 (7.4)				
E			225 (45)	113 (23)								
G			150 (30)	75 (15)		37 (7.4)			15 (3)			
H			110 (22)	55 (11)	37 (7.4)	25 (5)						
K			75 (15)	34 (7.0)	25 (5)	18 (3.6)		9 (1.8)	7 (1.4)			
M			26 (5)			13 (2.6)		6 (1.2)	4.5 (0.9)		2.6 (0.52)	
P						9 (1.8)		4 (0.8)			1.8 (0.36)	

注：表内所列为英支支数，括号内为公支支数。

言，有定长纤维与连续纤维制造方法两大类。

国外近年来生产连续玻纤的趋向可以归纳为：三大、一粗、三直接、一探索。三大即大型池窑、大漏板、大卷装；一粗即粗单丝直径；三直接为直接无捻粗纱，直接短切，直接制毡；一探索为挤压法。

美国欧文思、康宁公司首次建立的拉丝池窑，日产量仅约3t，现已采用了日产百t以上的大型池窑。漏板孔数开始只有200孔，以后有400孔、800孔、1200孔、1600孔和2000孔的漏板，现在美、英、法、日等国均已推广2000孔大漏板的池窑，最近发展

表3 玻纤的化学成分和性能

性能	化学成分 (重量百分率)	有碱纤维	化学纤维	低介电纤维	无碱纤维	高强度纤维	粗纤维	高模量纤维
		A	C	D	E	S	R	M
	SiO ₂	72	65	73	55.2	65	60	合 Beo 的玻纤
	Al ₂ O ₃	0.6	4	*	14.8	25	25	
	B ₂ O ₃	0.7	5	23	7.3	—	—	
	MgO	2.5	3	*	3.3	10	6	
	CaO	10	14	*	18.3	—	9	
	Na ₂ O	14.2	8.5	*	0.3	—	—	
	K ₂ O	—	—	*	0.2	—	—	
	Fe ₂ O ₃	—	0.5	—	0.3	—	—	
	F ₂	—	—	—	0.3	—	—	
拉伸强度 (新生态纤维)	(GPa)	3.1	3.1	2.5	3.4	4.58	4.4	3.5
弹性模量	(GPa)	73	74	5	71	85	86	110
伸长率	(%)	3.6	—	—	3.37	4.6	5.2	—
相对密度		2.46	2.46	2.14	2.55	2.5	2.55	2.89
比强度	(GPa)	1.12	0.95	—	0.94	1.56	1.21	—
比模量	(GPa)	26.67	30.08	25.70	27.84	34.00	33.72	—
热膨胀系数	(10 ⁻⁶ /K)	—	8	2~3	—	—	4	—
折射率	—	1.52	—	—	1.55	1.52	1.54	—
损耗角正切值	—	—	—	0.0005	0.0039	0.0072	0.0015	—
相对介电常数	(10 ⁶ Hz)	—	—	3.8	6.11	5.6	6.2	—
体积电阻	($\mu\Omega\text{m}$)	10 ¹⁴	—	—	10 ¹⁰	—	—	—

表4 玻纤单丝直径对玻璃钢强度的影响

单丝直径 (μm)	玻璃钢中的 树脂含量 (%)	玻璃钢的强度 (MN/m ²)		
		拉伸强度	压缩强度	弯曲强度
5~7	20~25	470	430	775
12~14	—	460	390	735
16~17	25~30	410	368	745
32~35	—	370	360	657

到4000孔漏板，而挤压法拉丝则采用6400孔漏板，目前美日等国正在研究万孔拉丝的新技术。单丝直径以往以6 μm 左右为最多，

后来因直径加粗对强度的降低并不很显著，于是便向粗直径发展，一般方格布的单丝直径增加到 $13\sim 14\mu\text{m}$ ，作缠绕用的单丝直径达 $15\sim 17\mu\text{m}$ ，现又增粗到 $19\sim 20\mu\text{m}$ ，由于一台2000孔漏板拉 $13\mu\text{m}$ 直径原纱的小时产量达 $49\sim 56\text{kg}$ ，小卷装绕丝筒已不能适应要求，因此陆续出现了 $7\sim 8\text{kg}$ 的绕丝筒， $20\sim 25\text{kg}$ 重的直接绕制无捻粗纱筒，以及重达 180kg 的直接绕制无捻粗纱筒。

为了熔制优质玻璃液，国外采用全电子计算机控制。数字电子计算机是将所有的控制参数（如温度、压力、流量）综合于一个单元中，计算机依次从各个敏感元件收集输入讯号，扫描次序由计算机程序控制，每秒钟对各元件扫描10次，每隔 1.5min 再重复扫描一遍。计算机将各输入讯号与按程序确定的预定值作比较，如发现会影响玻璃质量的任何偏差，就发生输出讯号并作用于熔窑的某些控制阀，使偏差及时校正。与此同时，计算机控制台上的打字机将这一偏差记录下来。七十年代以后，数字计算机实现了小型化，价格不断降低。数控系数还能将熔窑的温度波动保持在最低限度，使熔窑可以接近最低熔化温度安全生产，从而降低了燃料消耗〔3〕。

国内均以白金坩埚法生产优质连续玻璃纤维。白金坩埚法的优点是：延展性好，可以制成各种不同型式的坩埚；耐高温，在摄氏 1000 多度高温下不会氧化；化学稳定性高并导电。其制造工艺是将玻璃球或碎玻璃加入电热的白金坩埚中使之熔化，坩埚底钻有许多孔，每一孔拉出一根纤维，坩埚孔数根据支数来决定。熔化的玻璃借自身重力自坩埚孔流出，通过高速的机械拉引，卷绕在旋转的滚筒上，即可制成纤维单丝。滚筒旋转速度愈大，纤维直径愈小，一般线速度每分钟为 $600\sim 1200\text{m}$ ，最高时达 $3500\sim 4800\text{m}$ 。自坩埚流出的纤维卷到滚筒之前，需经过浸润槽，槽内有浸润剂，使散纤维单丝粘结成一股，称为原丝。通过加捻，合股成为有捻的玻璃纤维纱、绳或再以纱纺织成布或带等有捻制品。如拉成单丝粘结成股后不加捻，并股成玻纤束，则称无捻粗纱。无捻粗纱可纺织成无捻粗纱织物，如无捻玻璃布。或切成短

切纤维丝股，加工成为玻璃纤维席或毡。

浸润剂的作用有好几种，如将散纤维单丝束粘结一起成为一股原丝，原丝在缠绕成卷时相邻的原丝不致粘合，可防止纤维互相擦伤，有利于原丝的加捻、短切和纺织。浸润剂有石蜡型与聚醋酸乙烯型两类。如用表面处理剂KH-550等代替浸润剂，则玻纤及其织物在使用前就不必再经脱蜡及另加表面处理剂这两道工序。

三、玻璃纤维的制品种类

玻纤制品有纱、无捻粗纱、玻璃带、玻璃毡、短切纤维和玻纤织物如平纹、斜纹和缎纹玻璃布等。最简单的纱是一股玻纤原丝，通称单股纱，典型的纱是由两股或更多股原丝加捻后合股而成。玻纤织物是将经纱与纬纱在普通织机上织成，生产出严格控制厚度、重量及强度的各种纺织品。决定织物类型的主要因素是织物的经纬密度、排列、厚度和不同结构的织法。

1. 平纹玻璃布

这种布的每一根经纱和纬纱都从一根纱下穿过，并压在另一根纱上。玻璃纱的卷曲最大，因此强度较斜纹或缎纹布的低。由于它的经向与纬向强度几乎一致，因此适用于制造各方向强度要求一致的玻纤增强塑料制品，如电绝缘用的玻璃布层压板材，图1。

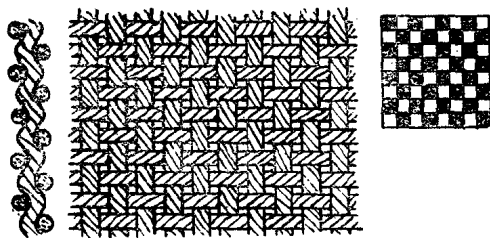


图1 平纹织法

2. 斜纹玻璃布

斜纹是一根或多根经纱，从二到三根或更多根纬纱中上下有

规律地通过，它比平纹具有更好的变形性能。铺覆性良好，适用于手糊法铺覆双曲面或凹凸面的制品，布的各个方向都有较高的强度。图 2。

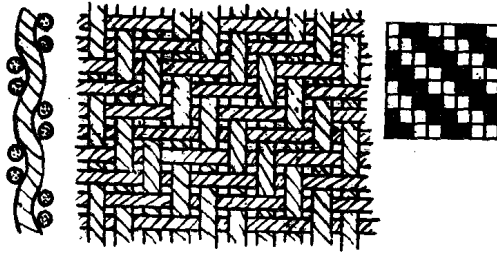


图 2 斜纹织法

3. 缎纹玻璃布

缎纹玻璃布是由一根经纱从三根、五根、七根或更多根纬纱之上及一根纬纱之下通过交织而成。可织成高密度织物，由于这种玻璃布中经纱基本上是直的，卷曲只发生在纬纱上，所以强度较大。该布与斜纹玻璃布相似，也具有较好的铺覆性，适用于手糊法铺覆型面复杂的制品。图 3。

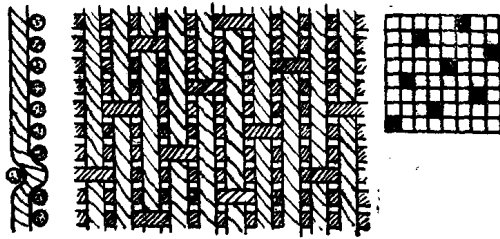


图 3 缎纹织法

4. 单向布

单向布指在一个方向（一般是经向）有大量粗股纱通过，而在另一方向（纬向）只有较少的较细纱通过，可根据制品要求，预先确定经纬强度比。

布的结构不同，由于玻纤卷曲大小等的不同，对机械强度有一定影响。除此之外，玻璃布的厚度对机械强度也有影响。玻璃

薄布其玻纤纱的卷曲影响小，因此其拉伸、压缩强度较大；如玻璃布的厚度增加，玻纤纱的卷曲影响相应增大，压缩强度降低；但因玻璃厚布采用大束玻纤纱组成，冲击强度反而增加。

5. 玻璃带

与玻璃布的结构相似，但宽度很狭。有8~20 mm等多种规格，用于包扎管道、管子接头、缠绕高压容器等。

6. 无捻粗纱

无捻粗纱有4股~60股多种规格，具有浸渍树脂又快又透的特点，适用于缠绕高压容器、管道、贮槽与汽车壳体。

7. 无捻玻璃布

其特点是浸渍树脂容易渗透、覆盖性好。无捻玻璃布也有平纹、斜纹和缎纹之分，厚度有0.2、0.3、0.4、0.5 mm等多种规格，也有5:1单向平纹方格布等产品。

8. 玻璃毡

是由不规则的短切纤维铺成毡状薄片，随机器的移动均匀排列，用树脂粘结而成，玻纤一般切断为50 mm长度。玻璃毡比无捻玻璃布具有较大刚性与压缩强度，适用于特殊要求，如树脂含量高的制品，也适用于制造车辆及电器零件。

9. 短切纤维

有6~50 mm多种不同长度，主要用制玻璃毡及预浸渍料作模压制品。如泵、阀、电气等零部件、管配件。

10. 表面席和表面绢

表面席是用聚苯乙烯作粘结剂将纤维粘结而成。厚度很薄约0.375~0.75 mm，用于覆盖增强塑料的表面，增加光滑度。表面绢的制造方法与表面席相同，但树脂与纤维的粘结力要求比表面席大，厚度更薄，约0.3~0.375 mm，亦用于表面覆层。

此外有高模量玻璃布，这种布系由粗和细的两股经纬纱组成。粗纱占玻璃布组成的90%左右，经纬纱是垂直相叠，不相穿插的。细纱占玻璃布组成的10%左右，相互交织在粗纱的周围，使之固定成不弯曲而整齐的柱状排列。由于承担荷载的粗纱不互

相穿插而发生卷曲，因此强度与模量较高。图 4。

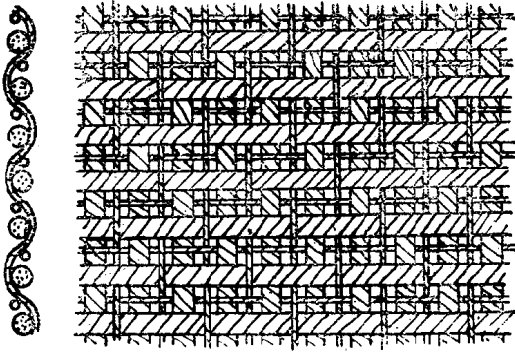


图 4 高模量织法

另外一种织法是利诺和模利诺织法 (Leno-and Mock Leno-weave)，它是将经纬纱在交错点上织结起来，同时构成多孔方格结构的一种织法。织成的布浸渍树脂后，夹在金刚砂轮中用以增强砂轮，图 5、图 6。

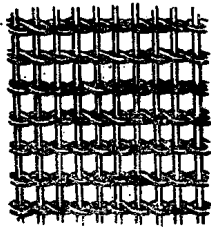


图 5 利诺织法

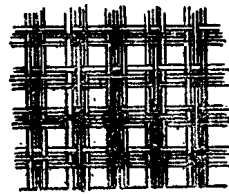


图 6 模利诺织法

第二节 碳纤维

一、碳纤维的历史

生产碳纤维的原料主要有 人造丝、聚丙烯腈和 沥青三种。它的历史已有一百多年，早在 1880 年爱迪生提出用棉、亚麻等纤维制取碳纤维，用于电灯中的白热灯丝〔4〕。当时得到的碳纤维气